



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 55 047 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 199 55 047.6
⑦② Anmeldetag: 15. 11. 1999
④③ Offenlegungstag: 7. 6. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/18
C 09 D 7/12
C 09 C 3/12
C 09 K 3/18
C 14 C 9/00
A 61 K 7/00
C 04 B 41/49
C 04 B 41/64
C 04 B 41/84
E 04 B 1/92
E 04 G 23/00

DE 199 55 047 A 1

⑦① Anmelder:
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Standke, Burkhard, Dipl.-Chem. Dr., 79540 Lörrach,
DE; Horn, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 79618
Rheinfelden, DE; Jenkner, Peter, Dipl.-Chem. Dr.,
79618 Rheinfelden, DE; Monkiewicz, Jaroslaw,
Dipl.-Chem. Dr., 79618 Rheinfelden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

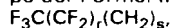
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Triamino- fluoralkylfunktionelle Organosiloxane

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Organosiloxane, die mindestens eine Triaminogruppe der Formel I



wobei diese über mindestens eine N-gebundene Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen an mindestens ein Siliciumatom gebunden ist, a und b gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellen, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x + y + z) \leq 4$, und mindestens eine Si-C-gebundene Fluoralkylengruppe der Formel II



worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt und s gleich 0 oder 2 ist, enthalten.

Solche Organosiloxane sowie organosiloxanhaltige Zusammensetzungen sind erhältlich, indem man mindestens ein entsprechendes Triaminoalkoxysilan und mindestens ein fluoralkylfunktionelles Alkoxysilan mischt, hydrolysiert sowie cokondensiert und den Alkohol einschließlich Hydrolysealkohol teilweise oder vollständig entfernt.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung sowie Mittel, die erfindungsgemäße Organosiloxane enthalten.

DE 199 55 047 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue triamino- und fluoralkylfunktionelle Organosiloxane. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ihre Herstellung, Zusammensetzungen bzw. Mittel, die entsprechende Organosiloxane enthalten, sowie ihre Verwendung.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die mindestens ein aminoalkyl- und fluoralkylfunktionelles, hydroxygruppen- und/oder alkoxygruppenhaltiges Organosiloxan, Wasser, gegebenenfalls einen Gehalt an Alkohol und gegebenenfalls einen Gehalt an Säure enthält. In der vorliegenden Patentanmeldung sind unter hydroxygruppen- und/oder alkoxygruppenhaltigen Organosiloxanen, welche in wäßrigen Zusammensetzungen enthalten sind, solche Verbindungen zu verstehen, die nach chemischem Verständnis vollständig oder teil-hydrolysiert sind, d. h. im Rahmen der Gleichgewichtseinstellung Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen enthalten können.

Es ist lange bekannt, Fluoralkylalkoxysilane oder entsprechende Polykondensate herzustellen und als Hydrophobierungs- sowie Oleophobierungsmittel zu verwenden (beispielsweise DE-PS 83 40 02, US 3 013 066, GB 935 380, DE-OS 31 00 655, EP 0382 557 A1, EP 0 493 747 B1, EP 0 587 667 B1 und DE-OS 195 44 763).

Üblicherweise werden Fluoralkylalkoxysilane nicht in konzentrierter Form verwendet, da es sich hierbei um ausgesprochen hochpreisige Produkte handelt. Ferner sind Fluoralkylalkoxysilane in Wasser nicht löslich.

Um hinreichend stabile Lösungen bzw. Zubereitungen fluoralkylfunktioneller Silane sowie entsprechender Cokondensate zu erhalten, hat man organische Lösemittel oder auch Emulgatoren eingesetzt (beispielsweise DE-OS 34 47 636, DE-PS 36 13 384, WO 95/23830, WO 95/2 3804, WO 96/06895, WO 97/23432, EP 0 846 716 A1).

Ein Nachteil lösemittel- sowie emulgatorhaltiger Zubereitungen sowie von Organosiloxanen mit einem hohen Alkoxygruppenanteil ist der Umstand, daß solche Systeme aus ökologischen und arbeitssicherheitstechnischen Gründen unerwünscht sind. Somit ist man zunehmend bestrebt wasserbasierende Systeme mit einem möglichst geringen Anteil an flüchtigen, organischen Verbindungen (kurz: "VOC" = "volatile organic compounds") bereitzustellen.

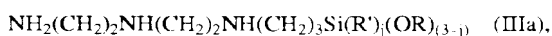
Stickstoffhaltige bzw. aminoalkyl- und fluoralkylfunktionelle und im wesentlichen alkoxygruppenfreie Organosiloxane sind als wasserlösliche Bestandteile in ansonsten emulgator- bzw. tensidfreien Mitteln zum Wasser-, Öl- und Schmutzabweisendmachen von Oberflächen bekannt (DE-OS 15 18 551, EP 0 738 771 A1, EP 0 846 717 A1).

Bei den genannten wasserbasierenden Systemen muß stets ein relativ hoher Anteil an Aminoalkylgruppen verwendet werden, um eine gute Wasserlöslichkeit zu gewährleisten. Ein hoher Anteil an Aminoalkylgruppen ist andererseits contraproduktiv, da diese hydrophile Eigenschaften besitzen und somit dem Bestreben entgegenwirken, ein System bereitzustellen, das möglichst hydrophobe Eigenschaften bewirkt.

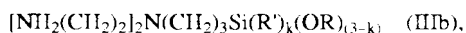
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere wasserlösliche aminoalkyl- und fluoralkylfunktionelle Organosiloxane bereitzustellen. Ein besonderes Anliegen der vorliegenden Erfindung war es, Organosiloxane bereitzustellen, die eine im Verhältnis zur Anzahl der Aminoalkylgruppen möglichst große Anzahl an Fluoralkylgruppen aufweisen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

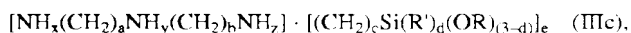
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine niedrigviskose, d. h. vorzugsweise < 100 mPa · s, in der Regel klare bis leicht opalisierende, auch bei Verdünnen mit Wasser in hervorragender Weise über mehrere Monate lagerstabile Zusammensetzung, welche aus mindestens einem wasserlöslichen, triamino- und fluoralkylfunktionellen, hydroxygruppen- und/oder alkoxygruppenhaltigen Organosiloxan oder einem Gemisch entsprechender Organosiloxane, Wasser, gegebenenfalls einem Gehalt an Alkohol und gegebenenfalls einem Gehalt an Säure besteht, erhältlich ist, indem man i) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IIIa



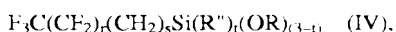
worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und j gleich 0 oder 1 ist, und/oder der allgemeinen Formel IIIb



worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und k gleich 0 oder 1 ist, und/oder ein "Bisprodukt" oder ein Gemisch von "Bisprodukten" der allgemeinen Formel IIIc



worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, a eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, b gleich 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, c gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, d gleich 0 oder 1 ist, e gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, wobei e für den Fall $(x+y+z) = 0$ den Zahlenwert 5 annimmt, für $(x+y+z) = 1$ ist e = 4, für $(x+y+z) = 2$ ist e = 3, für $(x+y+z) = 3$ ist e = 2 und für den Fall $(x+y+z) = 4$ ist e = 1, und ii) mindestens ein Fluoralkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IV



worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt, s gleich 0 oder 2 und t gleich 0 oder 1 sind, R und R'' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, mischt, gegebenenfalls Alkohol, Wasser oder ein Wasser/Alkoholgemisch sowie gegebenenfalls einen Katalysator zugeibt, reagieren läßt bzw. umsetzt, d. h. gegebenenfalls vorhydrolysiert, hydrolysiert und cokondensiert, den Alkohol voll-

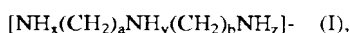
ständig oder teilweise, d. h. geeigneterweise bis auf Restmengen von weniger als 5 Gew.-%, entfernt, und gegebenenfalls das erhaltene Produktgemisch durch Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure auf einen pH-Wert < 12 einstellt. Geeigneterweise weist die Zusammensetzung einen pH-Wert < 11 auf.

Darüber hinaus bewirkt die erfindungsgemäße Zusammensetzung ein nochmals verbessertes Abperlverhalten einer entsprechend behandelten, mineralischen Oberfläche – sowohl unter Verwendung hydrophiler, als auch hydrophober Standardtestflüssigkeiten (Tests gemäß "Teflon® specification test kit" der Firma DuPont). An dieser Stelle wird auf die Beispiele verwiesen.

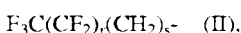
Insbesondere kann man durch ein molares Einsatzstoffverhältnis bezüglich eines N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrialkoxysilans oder eines Aminoalkylalkoxysilans gemäß Formel IIIb oder Formel IIIc zu einem Fluoralkylalkoxysilan gemäß Formel IV von 1 : ≤ 3,5, vorzugsweise von 1 : 3 bis 1 : 0,5, besonders vorzugsweise von 1 : 3 bis 1 : 1, ganz besonders vorzugsweise von 1 : 3 bis 1 : 2, einen besonders hohen Fluoralkylgruppengehalt in den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Kokondensaten erzielen.

Geeigneterweise kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung in jedem Verhältnis mit Wasser verdünnt werden. Bei vollständig hydrolysierbaren Systemen entsteht dabei in der Regel kein zusätzlicher Hydrolysealkohol. Im allgemeinen sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen sowie verdünnte Systeme in hervorragender Weise über mehr als 6 Monate lagerstabil.

Gegenstand ist somit eine Zusammensetzung, die mindestens ein hydroxygruppen- und/oder alkoxygruppenhaltiges Organosiloxan und Wasser enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Organosiloxan mindestens eine Triaminogruppe der Formel I

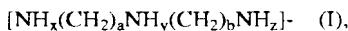


wobei die Triaminogruppe über mindestens eine weitere N-gebundene Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen an mindestens ein Siliciumatom gebunden ist, a und b gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellen, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, und mindestens eine Si-C-gebundene Fluoralkylgruppe der Formel II

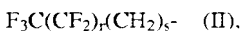


worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt und s gleich 0 oder 2 ist, trägt.

Gegenstand sind ebenfalls Organosiloxane, die mindestens eine Triaminogruppe der Formel I



wobei die Triaminogruppe über mindestens eine weitere N-gebundene Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen an mindestens ein Siliciumatom gebunden ist, a und b gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellen, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, und mindestens eine Si-C-gebundene Fluoralkylgruppe der Formel II



worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt und s gleich 0 oder 2 ist, enthalten.

Erfindungsgemäße Organosiloxane basieren im allgemeinen auf sogenannten [M]-, [D]- sowie [T]-Baueinheiten, wie sie dem Fachmann geläufig sind, wobei die oligomeren bzw. polymeren Organosiloxaneinheiten auch Aggregate bilden können.

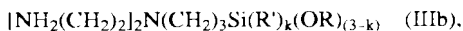
Solche Organosiloxane tragen üblicherweise neben den erfindungsgemäßen funktionellen Gruppen als weitere Funktionalitäten Hydroxygruppen und/oder Alkoxygruppen. Das Vorliegen von Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen kann in der Regel über die bei der Herstellung zugeführte Wassermenge und die Vollständigkeit der Alkoholabtrennung gesteuert werden. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Organosiloxane als zusätzliche Funktionalitäten auch Alkylgruppen mit 1 bis 16 C-Atomen enthalten, d. h. tragen.

Insbesondere können erfindungsgemäße Organosiloxane in hervorragender Weise mit Wasser verdünnt werden. Dabei erhält man im allgemeinen niedrigviskose, leicht opalisierende Flüssigkeiten. Man kann die erfindungsgemäßen Organosiloxane aber auch in Alkohol lösen oder in wasserlösliche Emulsionen einarbeiten.

Ferner ist Gegenstand ein Verfahren zur Herstellung einer organosiloxanhaltigen Zusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man i) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IIIa

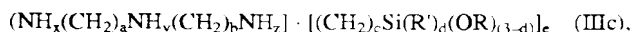


worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und j gleich 0 oder 1 ist, und/oder der allgemeinen Formel IIIb

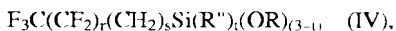


worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und k gleich 0 oder 1 ist,

und/oder ein "Bisprodukt" oder ein Gemisch von "Bisprodukten" der allgemeinen Formel IIIc



- 5 worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, a eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, b gleich 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 ist, c gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, d gleich 0 oder 1 ist, e gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, wobei e für den Fall $(x+y+z) = 0$ den Zahlenwert 5 annimmt, für $(x+y+z) = 1$ ist $e = 4$, für $(x+y+z) = 2$ ist $e = 3$, für $(x+y+z) = 3$ ist $e = 2$ und für den Fall $(x+y+z) = 4$ ist $e = 1$,
 10 und ii) mindestens ein Fluoralkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IV

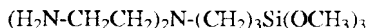


- 15 worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt, s gleich 0 oder 2 und t gleich 0 oder 1 sind, R und R'' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, mischt, Wasser oder ein Wasser/Alkoholgemisch sowie gegebenenfalls einen Katalysator zugeibt, reagieren läßt und den Alkohol vollständig oder teilweise entfernt. Vorzugsweise wird das so erhaltene Produktgemisch durch Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure auf einen pH-Wert < 12 eingestellt. Vorzugsweise stellt man dabei den pH-Wert auf 4 bis 7 ein.

- 20 Darüber hinaus ist Gegenstand eine Zusammensetzung, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist. Ebenso sind Gegenstand erfindungsgemäße triamino- und fluoralkylfunktionelle Organosiloxane, insbesondere deren Gemische, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.

Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Komponente i) gemäß Formel IIIa N-[N'-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® TRIAMO) ein.

- 25 Als Beispiel für eine Komponente gemäß Formel IIIb kann



angeführt werden.

- 30 Unter "Bisprodukten" werden im Sinne der hier vorliegenden Erfindung solche Verbindungen verstanden, wie sie der allgemeinen Formel IIIc zu entnehmen sind, so zum Beispiel



- 35 Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man aber auch ein Gemisch aus Triaminoalkyl-funktionellen Alkoxysilanen einsetzen.

Als Fluoralkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IV setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan oder Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan (DYNASYLAN® F8261) ein. Man kann aber auch Gemische mehrerer Fluoralkylalkoxysilane einsetzen.

- 40 Vorzugsweise handelt es sich bei den Alkoxysilanen, die hier beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, um Methoxy- oder Ethoxysilane. Sofern während des Verfahrens ein Alkohol zugesetzt wird, kann man entsprechend Methanol und/oder Ethanol verwenden.

- 45 Als Katalysator eignet sich insbesondere eine Protonensäure oder ein Gemisch aus Protonensäuren. So kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure sowie Chlorwasserstoff einsetzen. Ferner kann man besagte Säuren auch zur Einstellung des pH-Werts der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwenden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man i) mindestens ein Triaminosilan gemäß den allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc und ii) mindestens ein Fluoralkylsilane der allgemeinen Formel IV in einem molaren Verhältnis i/ii $\geq 0,29$, vorzugsweise 0,3 bis 2, besonders vorzugsweise 0,33 bis 0,5, ein.

- 50 Ferner stellt man die Konzentration der Organosiloxane in der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung geeigneterweise auf einen Wirkstoffgehalt < 50 Gew.-% ein. Ein Wirkstoffgehalt oberhalb 50 Gew.-% kann zur Gelbildung oder einer starken Trübung führen.

Insbesondere beträgt der Gehalt an Organosiloxan in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 0,005 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, ganz besonders vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

- 55 Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, daß man Aminoalkylalkoxysilane der allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc und Fluoralkylalkoxysilane der allgemeinen Formel IV mischt, – gegebenenfalls Alkohol zusetzt –, gemeinsam hydrolysiert sowie kokondensiert und den Alkohol einschließlich Hydrolysealkohol destillativ entfernt. Das Mischen der Alkoxysilane kann in einem Temperaturbereich zwischen Fest- und Siedepunkt der eingesetzten Silane erfolgen. In der Regel setzt man zur Durchführung der Hydrolyse dem Silangemisch Wasser im Überschuß zu. Erhalten werden dabei in der Regel hydroxyfunktionelle Organosiloxane. Man kann die Hydrolyse bzw. Kokondensation aber auch mit einer stöchiometrischen oder einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser durchführen. Sofern man die bei der Umsetzung zugeführte Wassermenge auf weniger als 3 mol Wasser pro mol eingesetzter Si-Verbindung beschränkt, kann man im wesentlichen alkoxyhaltige, erfindungsgemäße Organosiloxane herstellen. Bei der Umsetzung fallen die erfindungsgemäßen Organosiloxane üblicherweise als Gemisch an.

- 65 Im allgemeinen führt man die erfindungsgemäße Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100°C durch. Geeigneterweise wird die erfindungsgemäße Umsetzung bei einem pH-Wert von 4 bis 12 durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$, besonders vorzugsweise bei $< 90^\circ\text{C}$ und ganz besonders vorzugsweise bei $< 60^\circ\text{C}$. In der Regel sorgt man dabei für eine gute Durchmischung, beispielsweise durch Rühren. Die hier beschrie-

bene Umsetzung kann ferner in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden.

In der Regel entfernt man beim erfindungsgemäßen Verfahren den Alkohol bzw. Hydrolysealkohol durch Destillation, wobei man die Destillation vorzugsweise bei einer Temperatur $< 90^{\circ}\text{C}$, besonders vorzugsweise bei $< 60^{\circ}\text{C}$, sowie geeigneterweise – da produktschonend – unter vermindertem Druck durchführt. Geeigneterweise senkt man dabei den Gehalt an Alkohol in der Zusammensetzung auf weniger als 5 Gew.-% ab, vorzugsweise auf weniger als 1 Gew.-%, besonders vorzugsweise auf weniger als 0,5 Gew.-%.

Die Destillation kann vorteilhaft über eine Destillationskolonne vorgenommen und solange fortgeführt werden, bis am Kopf der Kolonne kein Alkohol mehr feststellbar ist, wobei im Sumpf das gewünschte Produkt anfällt und gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden kann. Falls Trübstoffe auftreten sollten, können diese mittels Filtration, Sedimentation, Zentrifugieren oder ähnlichen Standardverfahren aus dem Produkt entfernt werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann aus einer 50%igen Lösung oder einer verdünnten Lösung erfolgen. Als Verdünnungsmittel kann beispielsweise Wasser verwendet werden. Grundsätzlich kann man die erfindungsgemäße Zusammensetzung aber auch mit einem entsprechenden Alkohol verdünnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Mittel, die erfindungsgemäße Organosiloxane enthalten, beispielsweise – aber nicht ausschließlich – solche, die zur Hydrophobierung und/oder Oleophobierung von Oberflächen, für "Anti-Graffiti"-Anwendungen, für "Easy to clean"-Anwendungen – um nur einige zu nennen – eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können somit in hervorragender Weise als Mittel zur Hydrophobierung und/oder Oleophobierung von Oberflächen, als Bautenschutzmittel, als Mittel für die Behandlung von Beton, mineralischer Naturstoffe sowie glasierter und unglasierter keramischer Produkte, als Zusatz in Zubereitungen zur Oberflächenbehandlung, für "Anti-Graffiti"-Anwendungen sowie in Mitteln für "Anti-Graffiti"-Anwendungen, für "Easy to clean"-Anwendungen sowie in Mitteln für "Easy to clean"-Anwendungen, als wasserlöslicher Haftvermittler, als Bestandteil in Beschichtungssystemen sowie in Korrosionsschutzmitteln, für die biozide Ausrüstung von Oberflächen, für die Behandlung von Holz, für die Behandlung von Leder, Lederprodukten und Pelzen, für die Behandlung von Glasoberflächen, für die Behandlung von Flachglas, für die Behandlung von Kunststoffoberflächen, für die Herstellung pharmazeutischer und kosmetischer Produkte, für die Modifizierung von Glas- und Mineraloberflächen sowie Glas- und Mineralfaseroberflächen, für die Herstellung von Kunststeinen, für die Abwasserbehandlung, für die Oberflächenmodifizierung und Behandlung von Pigmenten sowie als Bestandteil in Farben und Lacken verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines wasserlöslichen Kondensats aus DYNASYLAN® TRIAMO und DYNASYLAN® F 8261 im molaren Verhältnis 1 : 3

Apparatur

Beheizbarer Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Innenthermometer, Dosiervorrichtung

Bilanz

Stoffeinsatz

m(DYNASYLAN® TRIAMO) =	26,5 g 0,1 mol
m(DYNASYLAN® F 8261) =	153,0 g 0,3 mol
m(Ethanol) =	60,0 g
m(Wasser) =	10,9 g 1,5 mol/mol Si (Vorhydrolyse)
m(Ameisensäure) =	16,3 g 0,3 mol (Biesterfeld, 85%)
m(Wasser) =	860,0 g

Auswaage

m(Destillat) =	113,0 g
m(Produkt) =	1020,0 g

Durchführung

26,5 g TRIAMO, 153,0 g F 8261 und 60 g Ethanol werden vorgelegt und 2 Stunden lang bei Rückfluß (ca. 80°C) gerührt. Anschließend wird bei ca. 50°C das Wasser für die Vorhydrolyse zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stunden bei Rückfluß (ca. 78°C) hydrolysiert. Danach werden 16,3 g Ameisensäure (85%) bei ca. 50°C zudosiert und 860 g Wasser zugegeben.

Danach ist das Produkt leicht trüb.

Der entstandene Hydrolysealkohol und die 60 g Ethanol werden unter Vakuum abdestilliert.

Druck: 160–130 mbar

Innentemperatur: $48\text{--}50^{\circ}\text{C}$

Die Untersuchung des Produkts mittels ^{29}Si -NMR-Analyse ergab:

12,9 mol-% Si – monomeres Silan (triaminofunktionell) und M-Strukturen (triaminofunktionell)

DE 199 55 047 A 1

9,2 mol-% Si-M-Strukturen (fluoralkylfunktionell) und D-Strukturen (triaminofunktionell),
68,1 mol-% Si-D-Strukturen (fluoralkylfunktionell) und T-Strukturen (triaminofunktionell).
Ferner wurde eine mittlere Partikelgröße D_{50} von 0,0374 μm (Laser-Lichtstreuung) ermittelt.

5

Beispiel 2

Das Produkt aus Beispiel 1 wird mit Wasser auf eine Konzentration des ursprünglich eingesetzten Fluoralkyltrialkoxysilans von

10

- a) 1%,
- b) 0,1%,
- c) 0,05

verdünnt.

15

Zum Vergleich wird ein in EP 0 846 716 A2 beschriebenes Kokondensat aus Aminopropyltriethoxysilan und DYNASYLAN® F 8261 hergestellt, vgl. Beispiel 2 in EP 0 846 716 A2, und mit Wasser auf die gleichen Fluorsilangehalte verdünnt: Lösungen d), e), f).

Prüfung auf porösem mineralischem Substrat

20

In die obengenannten Lösungen werden Kalksandsteinprobekörper mit einer Kantenlänge von ca. 10 cm jeweils 10 Sekunden getaucht. Nach ca. 1 Stunde Trocknung an Luft werden die Prüfkörper vergleichend auf Abperlverhalten gegen Wasser und einem Mineralöl (Kaydol, CAS 8012-95-1) geprüft.

25

Das Abperlverhalten gegenüber Wasser ist in allen Fällen (a-f) ausgezeichnet. Der Abrollwinkel (= Neigung, die erforderlich ist, um einen Tropfen Wasser definierter Größe zum Abrollen zu bringen - visueller Test: je geringer der Abrollwinkel desto besser ist das Abperlverhalten) ist allerdings bei a), b) und c) deutlich geringer (also besser) als bei den entsprechenden Vergleichslösungen d), e) und f). Besonders deutlich werden die Unterschiede bei Betrachtung der oleophoben Eigenschaften. Ein auf die Oberfläche des Prüfkörpers aufgebrachter Tropfen eines Mineralöls (Kaydol) hinterläßt bei a) und b) nach 30 Sekunden Einwirkzeit keinen Fleck, bei c) wird leichte Fleckenbildung beobachtet, was auf beginnendes Eindringen des Öls in den porösen mineralischen Prüfkörper hindeutet. Im Fall von d) wird bei gleicher Vorgehensweise leichte Fleckenbildung und im Fall von e) und f) starke Fleckenbildung bzw. fast vollständiges Einziehen des Öltropfens beobachtet.

30

Ergebnis

35

Die erfindungsgemäßen Formulierungen erzeugen bessere hydro- und oleophobe Eigenschaften auf porösen, mineralischen Substraten als vergleichbare Produkte nach dem Stand der Technik.

Prüfung auf Glas

40

Objekträger aus Glas (ca. 76 x 26 mm, geputzt gebrauchsfertig, Menzel-Gläser, Artikel-Nr. 011101) wurden jeweils für 1 Minute in Lösung a) bzw. d) getaucht. Nach Trocknung wurde der statische Kontaktwinkel gegen Wasser nach DIN EN 828 bestimmt.

45

Die mit Lösung a) behandelte Glasplatte zeigt einen Kontaktwinkel von 104°, die mit Lösung d) behandelte Glasplatte zeigt einen Kontaktwinkel von nur 87°. Unbehandelte Glasplatten zeigen einen Kontaktwinkel < 30°.

Das erfindungsgemäße Produkt aus Beispiel 1 weist demnach auch ein besseres Abperlverhalten auf glatten Oberflächen (Glas) gegenüber einem vergleichbaren Produkt nach dem Stand der Technik auf.

Beispiel 3

50

Herstellung eines wasserlöslichen Kondensats aus DYNASYLAN® TRIAMO, DYNASYLAN® F 8261 und Hexadecyltrimethoxysilan (DYNASYLAN® 9116) im molaren Verhältnis 1 : 2 : 1

Apparatur

55

Beheizbarer Rührreaktor mit Destilliervorrichtung, Innenthermometer, Dosiervorrichtung

Bilanz

60

Stoffeinsatz

m(DYNASYLAN® TRIAMO) =	15,3 g 0,02 mol
m(DYNASYLAN® F 8261) =	20,4 g 0,04 mol
m(DYNASYLAN® 9116) =	3,5 g 0,02 mol
m(Ethanol) =	12,0 g
m(Wasser) =	2,16 g
m(Ameisensäure) =	3,2 g (Biesterfeld, 85%)
m(Wasser) =	170,0 g

65

Auswaage

m(Destillat) = 7,9 g
m(Produkt) = 118,5 g

5

Durchführung

TRIAMO, F 8261 und Ethanol werden vorgelegt und 2 Stunden lang bei Rückfluß (ca. 80°C) gerührt. Anschließend wird bei ca. 50°C das Wasser für die Vorhydrolyse zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird ca. 8 Stunden bei Rückfluß (ca. 78°C) hydrolysiert. Danach wird die Ameisensäure (85%) bei ca. 50°C zudosiert und das restliche Wasser zugegeben. Danach ist das Produkt leicht trüb. 10

Der entstandene Hydrolysealkohol und der zusätzlich zugegebene Ethanol werden unter Vakuum abdestilliert.

Druck: 160–130 mbar

15

Innentemperatur: 48–50°C

Das erhaltene Produkt ist leicht trüb und in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

6,67 g des Produkts wurden mit 93,33 g Wasser versetzt und auf eine Kalksandsteinoberfläche aufgetragen. Nach Trocknung konnte ausgezeichnetes Abperlverhalten gegen Wasser beobachtet werden. 20

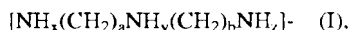
Patentansprüche

1. Organosiloxan,

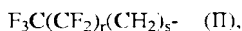
gekennzeichnet durch

mindestens eine Triaminogruppe der allgemeinen Formel I

25



wobei diese über mindestens eine N-gebundene Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen an mindestens ein Siliciumatom gebunden ist, a und b gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellen, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, und mindestens eine Si-C-gebundene Fluoralkylgruppe der allgemeinen Formel II 30



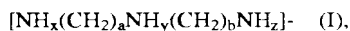
35

worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt und s gleich 0 oder 2 ist.

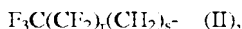
2. Zusammensetzung, die mindestens ein hydroxygruppen- und/oder alkoxygruppenhaltiges Organosiloxan und Wasser enthält, dadurch gekennzeichnet,

daß das Organosiloxan mindestens eine Triaminogruppe der allgemeinen Formel I

40



wobei diese über mindestens eine N-gebundene Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen an mindestens ein Siliciumatom gebunden ist, a und b gleich oder verschieden sind und eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellen, x gleich 0 oder 1 oder 2 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, und mindestens eine Si-C-gebundene Fluoralkylgruppe der allgemeinen Formel II 45



worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt und s gleich 0 oder 2 ist,

50

trägt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der Gruppen gemäß den Formeln I und II im Organosiloxan und/oder im Organosiloxangemisch $1 : \leq 3,5$ beträgt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Organosiloxan 0,005 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, beträgt. 55

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von weniger als 11.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkohol von weniger als 5 Gew.-%.

7. Verfahren zur Herstellung einer organosiloxanhaltigen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man

60

i) mindestens ein Aminoalkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IIIa



worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und j gleich 0 oder 1 ist, 65

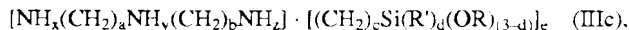
und/oder

der allgemeinen Formel IIIb



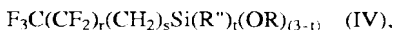
worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen und k gleich 0 oder 1 ist,
und/oder

ein "Bisprodukt" oder ein Gemisch von "Bisprodukten" der allgemeinen Formel IIIc



worin R und R' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, a eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, b gleich 12, 3, 4, 5 oder 6 ist, c gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, d gleich 0 oder 1 ist, e gleich 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, x gleich 0 oder 1 ist, y gleich 0 oder 1 ist, z gleich 0 oder 1 oder 2 ist und der Maßgabe $(x+y+z) \leq 4$, wobei e für den Fall $(x+y+z) = 0$ den Zahlenwert 5 annimmt, für $(x+y+z) = 1$ ist e = 4, für $(x+y+z) = 2$ ist e = 3, für $(x+y+z) = 3$ ist e = 2 und für den Fall $(x+y+z) = 4$ ist e = 1, und

ii) mindestens ein Fluoralkylalkoxysilan der allgemeinen Formel IV



worin r eine ganze Zahl von 0 bis 18 darstellt, s gleich 0 oder 2 und t gleich 0 oder 1 sind, R und R'' gleich oder verschieden sind und eine lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen, mischt, Wasser oder ein Wasser/Alkoholgemisch zugibt, reagieren läßt und den Alkohol vollständig oder teilweise entfernt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man i) mindestens ein Triaminosilan gemäß den allgemeinen Formeln IIIa bis IIIc und ii) mindestens ein Fluoralkylsilan der allgemeinen Formel IV in einem molaren Verhältnis i/ii $\geq 0,29$ einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man neben den Komponenten i) und ii) ein C₁- bis C₁₆-Alkylalkoxysilan einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch aus Alkoxysilanen vor der Umsetzung Alkohol zusetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur $< 100^\circ\text{C}$ durchführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart einer Protonensäure als Katalysator durchführt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einem pH-Wert von 4 bis 12 durchführt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Alkohol aus dem durch Umsetzung erhaltenen Produktgemisch bis auf einen Gehalt von weniger als 5 Gew.-% entfernt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produktgemisch nach dem Entfernen des Alkohols durch Zugabe einer anorganischen oder organischen Säure auf einen pH-Wert < 12 einstellt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator und/oder als Säure zur Einstellung des pH-Werts Chlorwasserstoff, Essigsäure oder Ameisensäure einsetzt.

17. Zusammensetzung erhältlich nach einem der Ansprüche 7 bis 16.

18. Triamino- und fluoralkylfunktionelle Organosiloxane sowie deren Gemische, erhältlich nach einem der Ansprüche 7 bis 16.

19. Mittel, die Organosiloxane nach einem der Ansprüche 1 bis 18 enthalten.

20. Verwendung von triamino- und fluoralkylfunktionellen Organosiloxanen nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Mittel sowie in Mitteln zur Hydrophobierung und/oder Oleophobierung von Oberflächen, als Bautenschutzmittel, als Mittel sowie in Mitteln zur Behandlung von Beton, mineralischer Naturstoffe sowie glasierter oder unglasierter keramischer Produkte, als Zusatz in Zubereitungen zur Oberflächenbehandlung, für "Anti-Graffiti"-Anwendungen sowie in Mitteln für "Anti-Graffiti"-Anwendungen, für "Easy to clean"-Anwendungen sowie in Mitteln für "Easy to clean"-Anwendungen, als wasserlöslicher Haftvermittler, als Bestandteil in Beschichtungssystemen sowie in Korrosionsschutzmitteln, für die biozide Ausrüstung von Oberflächen, für die Behandlung von Holz, für die Behandlung von Leder, Lederprodukten und Pelzen, für die Behandlung von Glasoberflächen, für die Behandlung von Flachglas, für die Behandlung von Kunststoffoberflächen, für die Herstellung pharmazeutischer und kosmetischer Produkte, für die Modifizierung von Glas- und Mineraloberflächen sowie Glas- und Mineralfaseroberflächen, für die Herstellung von Kunststeinen, für die Abwasserbehandlung, für die Oberflächenmodifizierung und Behandlung von Pigmenten, als Bestandteil in Farben und Lacken.